

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-86259

⑬ Int. Cl.³

B 01 J 23/89

B 01 D 53/36

B 01 J 23/64

識別記号

Z A B A

Z A B

1 0 4 A

Z A B

1 0 3 A

1 0 4 A

庁内整理番号

8017-4G

9042-4D

9042-4D

8017-4G

8017-4G

8017-4G

⑭ 公告 平成5年(1993)12月10日

発明の数 1 (全11頁)

⑮ 発明の名称 排ガス浄化用触媒

⑯ 特 願 昭61-114169

⑰ 公 開 昭62-269747

⑱ 出 願 昭61(1986)5月19日

⑲ 昭62(1987)11月24日

⑳ 発 明 者 木 村 希 夫 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

㉑ 発 明 者 山 田 佐 知 子 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

㉒ 発 明 者 横 田 幸 治 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

㉓ 発 明 者 磯 谷 彰 男 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

㉔ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

審 査 官 中 田 と し 子

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 10ml/g以上の比表面積を有する欠陥ペロブスカイト複合酸化物中にパラジウムが含有されてなる触媒であり、上記パラジウムの10～50%が欠陥ペロブスカイト複合酸化物中に固溶し、残部のパラジウムがPdOあるいはPdの状態欠陥ペロブスカイト複合酸化物中に担持されてなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

㉑ 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は欠陥ペロブスカイト複合酸化物にパラジウムが含まれてなる、排ガス浄化用触媒に関するものである。

〔従来の技術〕

自動車等の内燃機関から排出される排ガス中に含まれる有害物質である炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)、及び窒化酸化物(NO_x)を同時に浄化処理できる三元触媒として、アルミナ担体に貴金属に担持したものが実用化されている。

上記触媒成分たる貴金属としては白金(Pt)ーロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)ーロジウム(Rh)、白金ーパラジウムーロジウムなどを組合せたものが使用されている。しかしながら、いずれの触媒においてもNO_xの還元には資源的に希少で高価なRhが必要である。また上記三元触媒は高活性であるが、900℃以上の高温で長時間使用すると貴金属のシンタリング及びアルミナ担体の比表面積の低下に伴って劣化するという問題がある。

一方、希土類元素と遷移金属との組合せによるペロブスカイト構造を有する複合酸化物は、熱安定性に優れていることから自動車の排ガス浄化用触媒として有望視され研究が進められてきた。その中でもLa_{1-x}Sr_xCoO₃はHC、COの酸化活性に関してはPt触媒に匹敵するものが得られるようになったが、NO_xの浄化能が非常に低いといった欠点があり、自動車用の触媒としては未だ実用的なものではない。

3

そこでペロブスカイト構造を有する複合酸化物における NO_x の浄化能を向上させる方策として、ペロブスカイト構造を有する複合酸化物に貴金属を固溶させる、あるいは酸化セリウムなどの希土類元素の酸化物を添加し、更に貴金属に担持させようとすることは公知である（例えば特開昭50-83295号、特開昭50-78567号、特開昭58-156349号、特開昭59-162948号）。

しかし、前者の貴金属に担持を固溶させる場合、一般式 ABO_3 のペロブスカイト構造のBサイトに貴金属イオンを置換固溶させる際に1000°C近くの高温で焼成しているため、ペロブスカイト複合酸化物自体の比表面積が低下することによって活性が低下する。更に NO_x の高い浄化能を得るためには揮発しやすいルテニウム（Ru）あるいは高価なRhを使用する必要がある。また後者の希土類元素の酸化物と貴金属とを担持させる場合、希土類元素の添加により、ペロブスカイトを構成しているBサイトの遷移金属イオンが還元雰囲気中で還元され難くなり、高活性を示さなくなるおそれがある。

以上のように、従来の排ガス浄化用触媒は、要求される高活性、高温耐久性の面で問題がある。

本発明者らは、前記の問題点に鑑み、ペロブスカイト構造を有する複合酸化物と貴金属との組合せに注目し、種々検討した結果、本発明をなすに至ったのである。

〔発明の目的〕

本発明は、活性及び耐熱性に優れた排ガス浄化用触媒を提供することを目的とするものである。

〔発明の構成〕

本発明の排ガス浄化用触媒は、 10 ml/g 以上の比表面積を有する欠陥ペロブスカイト複合酸化物中にパラジウムが含有されてなる触媒であり、上記パラジウムの10~50%が欠陥ペロブスカイト複合酸化物中に固溶し、残部のパラジウムがPdOあるいはPdの状態欠陥ペロブスカイト複合酸化物中に担持されてなることを特徴とするものである。

本発明において、欠陥ペロブスカイト複合酸化物は、担体および触媒成分として働くものであり、一般式 $[\text{A}_{1-x}\text{Ax}']\text{BO}_3$ で表わされるものである。より具体的には $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($0.1 < x < 0.3$ 、MはCo、Ni、Mn、Fe、Crなどの遷移金属

4

のうちの1種または2種以上）で表わされるものを用いることができる。ペロブスカイト複合酸化物の組成は希土類元素と遷移金属を組合せたものが活性が高く、これに更にSrを添加すると酸素欠陥が生じ高活性を示す。なお、上記Mの各元素のうちCo、Ni、Mnは還元されやすいので好ましい。またxの値は0.2に近づくのでほどの比表面積が増加する傾向にある。

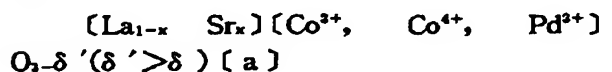
また上記欠陥ペロブスカイト複合酸化物の比表面積は 10 ml/g 以上とする必要がある。これは、COおよびHCの酸化活性を向上させるとともにパラジウムを担持させるためである。

また上記欠陥ペロブスカイト複合酸化物に含有されるパラジウムは、触媒成分として働くものであり、その含有量は、上記欠陥ペロブスカイト複合酸化物に対して0.06~0.185重量%（以下、wt%とする）の範囲内とするのが望ましい。0.06wt%未満では、 NO_x の浄化能が低く、0.185wt%を超える場合には、含有量に見合うだけの活性の向上が得られない。

本発明において最も重要なことは、パラジウムの欠陥ペロブスカイト複合酸化物への含有状態である。すなわちパラジウムの10~50%がペロブスカイト構造の中に置換固溶し、残部のパラジウムがPdOもしくはPdの形態で欠陥ペロブスカイト複合酸化物上に担持されてなる状態である。このパラジウムの含有状態により本発明の活性及び耐熱性における優れた効果が得られるのである。なお、上記の担持されてなるパラジウムは、欠陥ペロブスカイト複合酸化物の比表面積が大きいために、高分散で担持されていると考えられる。

本触媒におけるパラジウムの作用に関しては必ずしも明らかではないが次のような現象が生じていると考えられる。

欠陥ペロブスカイト複合酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ においてMをCoとした場合を例にとると、該欠陥ペロブスカイト複合酸化物は $\text{La}_{1-x}^{3+}\text{Sr}_x^{2+}\text{Co}^{3+}\text{O}_{3-\delta}$ (δ は酸素欠陥量)であり、この3価のCoサイトに2価のPd(Pdは2価が安定である。)が固溶することにより、下記式〔a〕に示すように酸素欠陥あるいは Co^{4+} 生成量が多くなる。



従つて、活性酸素が生成され易い状態となり、活性が向上する。

一方、 NO_x の浄化活性向上については固溶している Pd^{2+} と単独で存在するPdとの混在が重要である。 NO_x の浄化活性の序列は（固着Pdと単独Pdの混在状態）>（単独のPdの状態）>（固溶のPdの状態）の順となり、本発明のように固溶Pdと単独Pdとが混在したものは著しい活性の向上が得られる（実施例参照）。なお、還元雰囲気下においてPdOは容易にPdに還元されるが、固溶した Pd^{2+} は難還元性であり、Pdと Pd^{2+} の共存状態をとることにより活性向上が得られる。

また、900℃近傍の高温下では、酸化・還元のくり返し雰囲気下において固溶したPdの析出⇌再固溶現象によりPdのシンタリングが抑制され、高温耐久性が向上する。

更に、欠陥ペロブスカイト複合酸化物と貴金属の作用に関してはパラジウムのみが著しい相乗作用により NO_x の浄化活性が向上し、RhやPtでは活性が低い。これはPdは2価、Rhは3価、Ptは4価で安定しており、Rhは Co^{3+} などのMイオンと価数及びイオン半径が同等であるため非常に固溶しやすく、また Pt^{4+} は600℃近傍でPtに解離するため、ほとんど固溶しない状態で存在する。従つて、Rh、Ptとも前記のPdのような作用を呈さない。

本発明において、パラジウムのうちペロブスカイト構造の中に置換固溶する量を10～50%としたのは、高温使用条件下において、Pdと Pd^{2+} の混在状態量をPd> Pd^{2+} とするためである。担持されたパラジウム（Pd）が固溶したパラジウム（ Pd^{2+} ）より多いと触媒活性が向上すると考えられる。

本発明の触媒を製造する方法としては、以下の様な例がある。

前記欠陥ペロブスカイト複合酸化物の各々の硝酸塩を所定の化学量論比で混合し、その0.1mol/lの水溶液を作り、この水溶液に炭酸アンモニウムとアンモニア水の混合水溶液をpHが9～10になるまで滴下し、共沈物を作る。その後この沈澱物を凍結乾燥させた後、Pd含有量の10～50%に相当する硝酸パラジウムを含浸させ、110℃、12hr大気中で乾燥し、その後800℃、5～10hr大気中で焼成することによりPdが固溶した単一相

の欠陥ペロブスカイト複合酸化物が得られる。この粉末は粒径が1μm以下と非常に細かく、10ml/g以上の比表面積を有するものである。更に、この粉末に残部の硝酸パラジウム水溶液を含浸担持し、600℃、3hr大気中で焼成することにより本発明の触媒が得られる。

すなわち、欠陥ペロブスカイト複合酸化物を製造する際に、その原料中にパラジウムを添加することによつて、上記複合酸化物中にパラジウムを固溶させることができ、更にこれに通常の担持方法によりパラジウムを担持することにより上記複合酸化物にパラジウムを担持させることができる。

〔発明の効果〕

本発明の触媒は、排ガス中のCO、HC及び NO_x の浄化活性に優れたものである。また従来パラジウム触媒の欠点とされていたA/F（空燃比）変動条件下におけるリッチ雰囲気での NO_x 浄化率の低下がない。

また、本発明の触媒は、900℃以上で長時間使用しても比表面積の低下あるいは浄化活性の低下がなく、高温耐久性に優れたものである。

更に、本発明の触媒は、使用中にアンモニアの生成が抑制されるので、触媒容器への高温アルカリ腐食がない。

〔実施例〕

以下、本発明の実施例を説明する。

実施例 1

まず、炭酸アンモニウム9.12gを100ccの蒸留水に溶解し、更にこの水溶液に38ccのアンモニア水を加えて共沈中和剤を用意した。次に、硝酸ランタン0.04mol（17.32g）、硝酸ストロンチウム0.01mol（2.12g）及び硝酸コバルト0.05mol（20.2g）を1ℓの蒸留水に溶解し、この水溶液に上記共沈中和剤を滴下し、最終pHを9.0に調整して共沈物を得た。この共沈物を一昼夜熟成し、その後ろ紙上に吸収ろ過したものを凍結乾燥して各成分（ランタン、ストロンチウム、コバルト）の水酸化物を得た。これにパラジウム含有量の30%に相当する硝酸パラジウム水溶液（Pdにして0.054wt%）を含浸させ、110℃、12hr大気中で乾燥させ、更に800℃、5hr大気中で焼成した。これにより、パラジウムが固溶した $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}(\text{Co}, \text{Pd})\text{O}_3$ のペロブスカイト構造の複合酸化物の単一相を得

た。

その後、この複合酸化物にパラジウム含有量の70%に相当する硝酸パラジウム水溶液 (Pdにして0.126wt%) を含浸させ、110℃、12hr大気中で乾燥させ、更に600℃、3hr大気中で焼成した。これにより0.054wt%のパラジウムをペロブスカイト構造に固溶させ、0.126wt%のパラジウムをPdO微粒子として担持させた触媒 (試料Na1) を得た。

実施例 2

Pdの含有量 (固溶したPdと担持されたPdの合計量) を 0、0.0063、0.0125、0.0375、0.0630、0.12530、0.185wt%とした以外は、実施例1と同様にしてPdを含有させた触媒 (それぞれ試料NaCl、2~7) を調製した。

実施例 3

実施例1における硝酸コバルトの代りに硝酸ニッケル、硝酸鉄、または硝酸クロムを用い、その他は実施例1と同様にして第1表に示す試料Na8~10の触媒を調製した。

実施例 4

実施例1における共沈中和剤としてアンモニア水と炭酸アンモニウムに過酸化水素を加えたものを使用し、更に硝酸コバルトの代りに硝酸マンガンを使用し、その他は実施例1と同様にして第1表に示す試料Na11の触媒を調製した。

比較例 1

実施例1と同様にして共沈物を調整し、その後該共沈物に硝酸パラジウム水溶液を含浸させることなく、110℃、12hr大気中で乾燥させ、更に800℃、5hr大気中で焼成した。これによりPdが固溶していない $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ の欠陥ペロブスカイト複合酸化物を形成した。

その後、この複合酸化物に、Pdにして含有量が0.18wt%に相当する硝酸パラジウム水溶液を含浸させ、110℃、12hr大気中で乾燥させ、更に600℃、3hr大気中で焼成した。これにより、すべてのパラジウムがPdOの状態に担持された触媒 (試料NaC2) を調製した。

比較例 2

実施例1と同様にして共沈物を調製し、凍結乾燥して水酸化物を調製した。その後この水酸化物にPdの含有量が0.18wt%に相当する硝酸パラジウム水溶液を含浸させ、110℃、12hr大気中で乾燥させ、更に800℃、5hr大気中で焼成した。これにより、すべてのPdが固溶した触媒 (試料NaC3) を調製した。

比較例 3

10 実施例1における硝酸パラジウムに代えて硝酸ロジウムまたは塩化白金酸を使用し、その他は、実施例1と同様にして第1表に示す試料NaC4、C5の触媒を調製した。なお、試料NaC4、C5では、含有金属 (Rh, Pt) の含有状態は不明であ

15 った。

比較例 4

比較例1と同様にして $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ を調製した。その後、これに、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ と酸化セリウムの重量比が1:1となるように硝酸セリウム水溶液を含浸担持させ、110℃、12hr大気中で乾燥し、更に600℃、3hr大気中で焼成した。これにより、酸化セリウム (CeO_2) と $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ の欠陥ペロブスカイト複合酸化物との2相混合物を形成した。

20 その後、この複合酸化物に、Pdにして含有量が0.18wt%に相当する硝酸パラジウム水溶液を含浸させ、110℃、12hr大気中で乾燥し、更に600℃、3hr大気中で焼成した。これにより、上記2相混合物にPdが担持された触媒 (試料NaC3) を調製した。

35 以上の実施例1ないし3及び比較例1ないし3において調製した触媒を第1表に示す。なお、実用化されている自動車用三元触媒であるPt-Rh/アルミナ触媒 (Pt-Rhの含有量0.2wt%) を試料NaC7、またはPd/アルミナ触媒 (Pdの含有量0.2wt%) を試料NaC8として示す。なお、試料NaC7、C8とも含有金属の含有状態は不明であった。

第 1 表

試料 №	欠陥ペロブスカイト複 合酸化物	含有金属				
		種類	含有量 (wt%)	固溶割合 (%)	担持割合 (%)	
1	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	Pd	0.18	30	70	本 実 施 例
2	〃	〃	0.0063	〃	〃	
3	〃	〃	0.0125	〃	〃	
4	〃	〃	0.0375	〃	〃	
5	〃	〃	0.06	〃	〃	
6	〃	〃	0.125	〃	〃	
7	〃	〃	0.185	〃	〃	
8	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{NiO}_3$	〃	〃	〃	〃	
9	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	〃	〃	〃	〃	
10	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$	〃	〃	〃	〃	
11	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	〃	〃	〃	〃	
C1	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	—	—	—	—	比 較 例
C2	〃	Pd	0.18	0	100	
C3	〃	〃	〃	100	0	
C4	〃	Rh	〃	—	—	
C5	〃	Pt	〃	—	—	
C6	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3 + \text{CeO}_2$	Pd	〃	0	100	
C7	アルミナ担体	Pt、Rh	0.2	—	—	
C8	〃	Pd	0.2	—	—	

(試験例 1 : 浄化活性)

上記第 1 表の触媒について、未処理の状態及び自動車排気モデルガス（当量点組成）雰囲気中で 900°C、5hr 電気炉耐久試験後の状態について以下のように触媒活性を測定した。

* 触媒活性の測定は、第 2 表に示すような組成のガスを空間速度 (SV) 30000hr⁻¹ で触媒を充填した触媒層に導入して昇温特性及び空燃比 (A/F) 特性を測定することにより行なった。

第 2 表

成分	NO	O ₂	CO	H ₂	C ₂ H ₆	CO ₂	H ₂ O	N ₂
組成割合 (%)	0.12	0.646	0.70	0.233	0.0533	10	10	残部

上記昇温特性の昇温は、A/F の当量点組成 (A/F=14.6、これを下記式〔b〕において化学当量比 S=1.0 とする) 雰囲気化で導入ガス温

度を一定速度を昇温させ、NO、C₂H₆ 及び CO の浄化率を連続的に求めた。

11

12

$$S = \frac{[\text{NO}] + 2[\text{O}_2]}{[\text{CO}] + [\text{H}_2] + 9 \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]} \quad (b)$$

(上記式中〔 〕は触媒層から流出されたガス中の組成割合を示す。)

また上記A/F特性性の測定は、触媒層温度を*

*400°C一定にし、第2表に示すガス組成のO₂量を変動させて、雰囲気のリッチからリーンに変化させた時のNO、CO及びC₂H₆の浄化率を求めた。

上記試験の結果を第3表に示すような形で第1図ないし第12図に示す。

第 3 表

図面	試験特性	触媒の試験状態	浄化率	試料No
第1図	昇温特性	未処理	NO	1、C2、C3、C6、C7
2	〃	耐久試験後	NO	1、C6、C7
3	〃	未処理	CO	1、C6、C7
4	〃	〃	C ₂ H ₆	1、C6、C7
5	〃	耐久試験後	CO	1、C6、C7
6	〃	〃	C ₂ H ₆	1、C6、C7
7	〃	未処理	NO	2~7、C1
8	〃	〃	NO	1、8~11
9	〃	〃	NO	1、C4、C5
10	A/F特性	〃	NO、CO、C ₂ H ₆	1
11	〃	〃	〃	C7
12	〃	〃	〃	C8

第1図より、NO浄化能に関しては、本実施例の触媒試料No 1が比較例の触媒試料No C2、C3、C6、C7より優れていることがわかる。

第2図より、耐久試験後においてもNO浄化能に関して、本実施例の触媒試料No 1が比較例の触媒試料No C6、C7より優れていることがわかる。

第3図及び第4図より、COとC₂H₆の浄化能に関して本実施例の触媒試料No 1は、比較例の触媒試料No C6、C7より優れていることがわかる。

第5図及び第6図より、耐久試験後においてもCOとC₂H₆の浄化能に関して本実施例の触媒試料No 1は、比較例の触媒試料No C6、C7より優れていることがわかる。

第7図より、本実施例の触媒試料No 2、3、4、5、6、7は、NO浄化能に関して比較例の触媒試料No C1より優れていることがわかる。更に、試料No 5、6、7のPdの含有量が0.06~0.185wt%の範囲のものがより優れたNO浄化能を有することがわかる。

第8図より、本実施例の触媒試料No 1、8、9、10、11は優れたNO浄化能を有しており、特に〔A_{1-x}A_x'〕BO₃のBサイト金属としてCO、Ni、Mnのものがより優れたNO浄化能を有することがわかる。

第9図より、Pdを含有させた触媒試料No 1は、RhあるいはPtを含有させた触媒試料No C4、C5より優れたNO浄化能を有することがわかる。

第10図ないし第12図より、本実施例の触媒試料No 1は、Pt-Rh/アルミナ触媒 (No C7) と同様な浄化能を有し、またPd/アルミナ触媒 (No C8) よりリッチ領域でのNO浄化能が高いことがわかる。

(試験例2: アンモニア生成量)

第1表に示す試料No 1、No C7、No C8の3種類の触媒について、未処理状態のまま、試験例1と同様な状態でA/F特性の測定を行ない、副生するアンモニア (NH₃) の生成量を求めた。その結果を第13図に示す。なお図中のNH₃生成量

13

は、導入したNO量に対するNH₃の生成量の割合(%)を示している。

第13図より本実施例の触媒試料No.1は、比較例の触媒試料No.C7、C8よりNH₃の生成量が少ないことがわかる。

〔試験例3：比表面積〕

欠陥ペロブスカイト複合酸化物La_{1-x}Sr_xCoO₃のSr添加量xを0.02、0.5と変えて、実施例1と同様にしてPdを担持した触媒を調製し、該触媒の比表面積をBET法で測定した。その結果を第

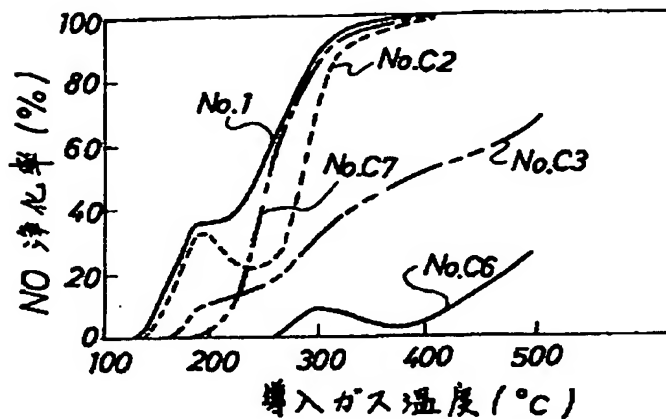
14

第14図よりSr添加量xが0.2に近づくほど、触媒の比表面積が増加することがわかる。

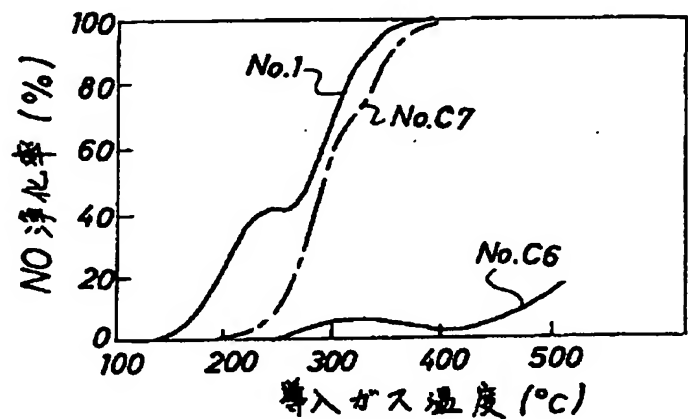
図面の簡単な説明

第1図ないし第9図は実施例における触媒の昇温特性試験の浄化率曲線を示す線図、第10図ないし第12図は実施例における触媒のA/F特性試験の浄化率曲線を示す線図、第13図は実施例における触媒のアンモニア生成量を示す線図、第14図は実施例における触媒のLa_{1-x}Sr_xCoO₃のSr添加量に対する触媒の比表面積の変化を示す線図である。

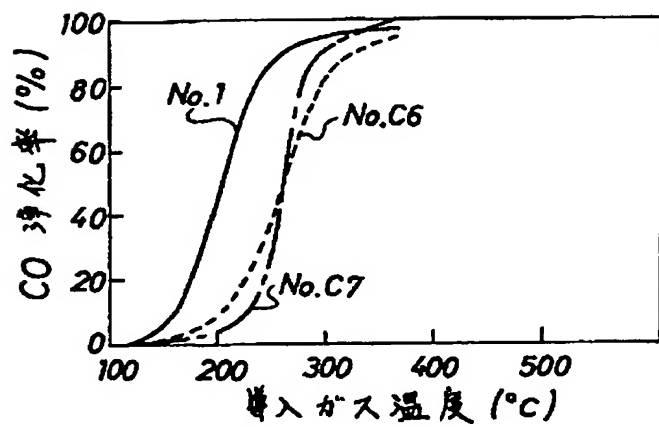
第1図



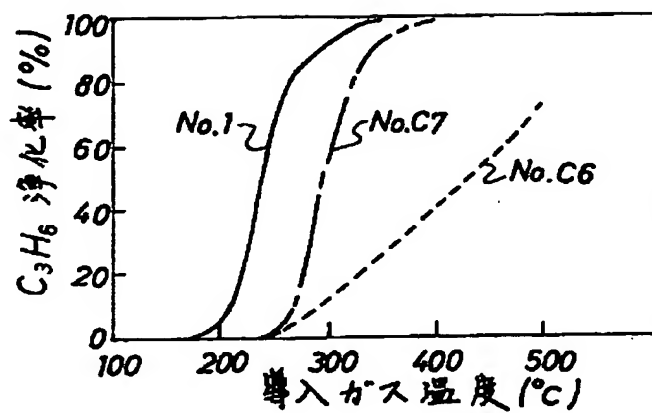
第2図



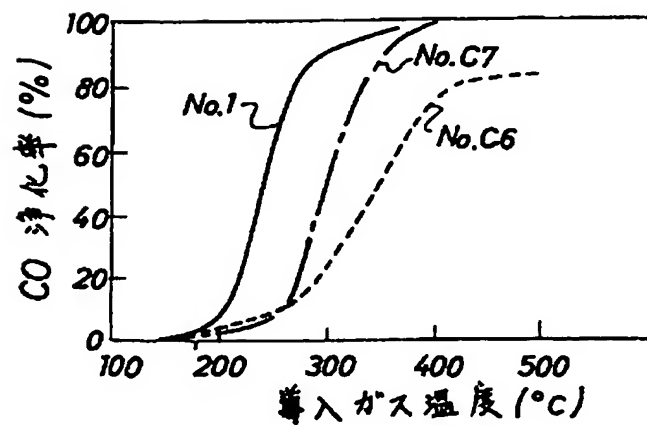
第3図



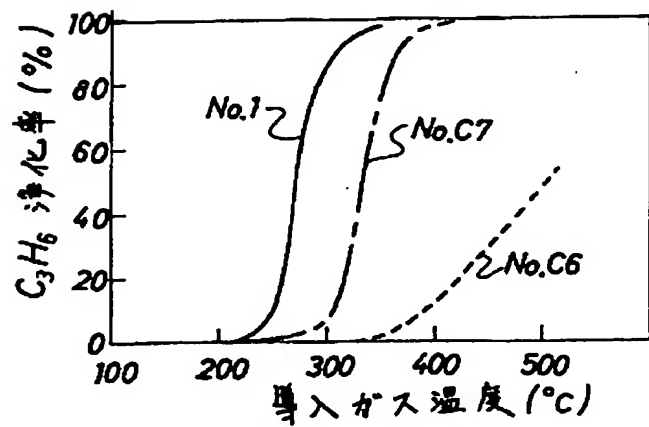
第4図



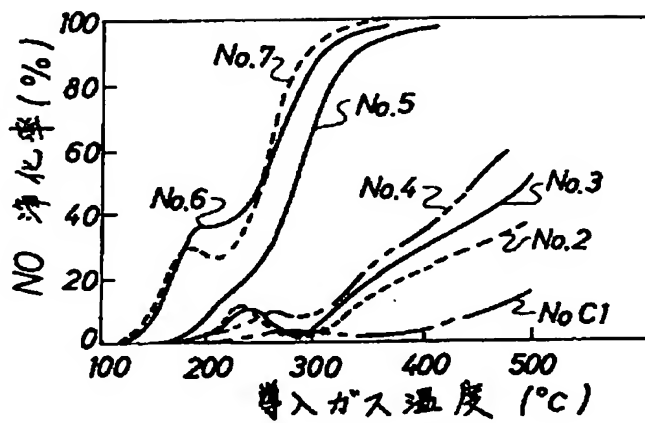
第5図



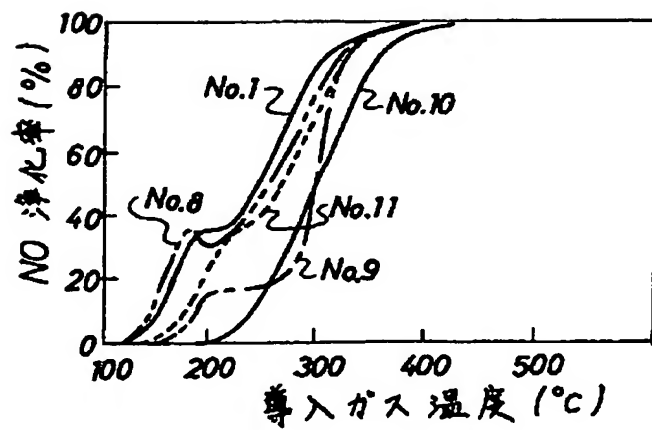
第6図



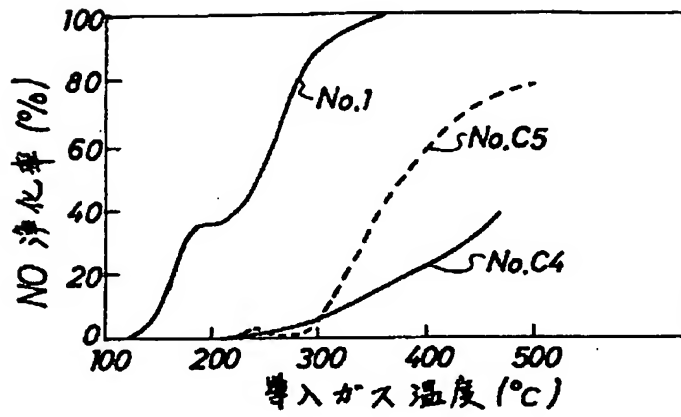
第7図



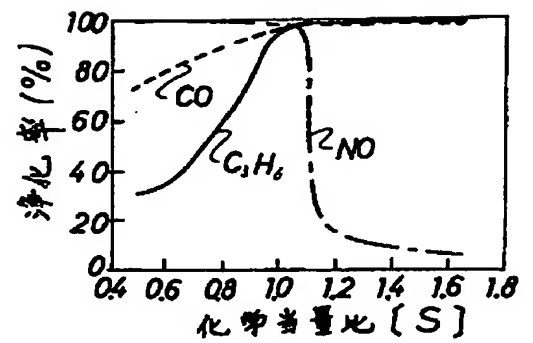
第8図



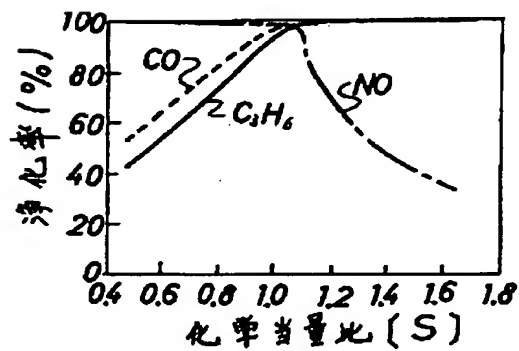
第 9 図



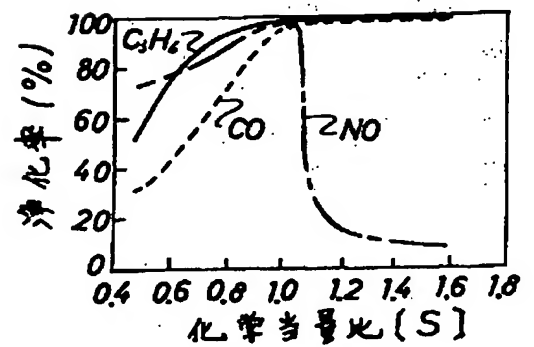
第 10 図



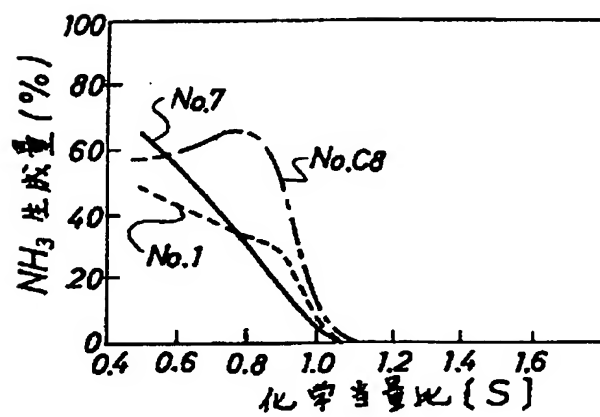
第 11 図



第 12 図



第 13 图



第 14 图

